



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 18. Juli 2002 (18.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/055287 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: 65/50

B29C 65/16 //

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP02/00087

(22) Internationales Anmeldedatum:

8. Januar 2002 (08.01.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

101 01 240.3 11. Januar 2001 (11.01.2001)

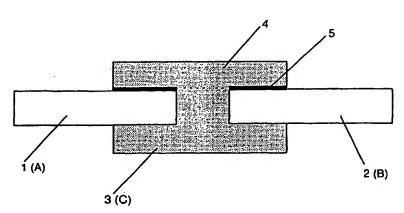
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MATTUS, Viktor [DE/DE], Martin-Schongauer-Strasse 4d, 67227 Frankenthal (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LASER-WELDED COMPOSITE SHAPED PARTS, AND THE COMPOSITE SHAPED PARTS THEMSELVES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG LASERVERSCHWEISSTER VERBUNDFORMTEILE SOWIE DIESE VERBUNDFORMTEILE



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing laser-welded composite shaped parts according to which: a) at least two plastic shaped parts (A, B) are in contact with one another via at least one other shaped part (C). This shaped part (C) contains a material layer (C1), which transmits laser radiation, which is located on the side facing the direction of incidence of the laser radiation, and which is joined to or is in contact with a material layer (C2) that absorbs laser radiation, whereby the surface of the material layer (C2), in the respective overlapping areas with the plastic shaped parts (A, B), terminates in an essentially positive manner with the surface of these shaped parts. The invention also provides that: b) laser radiation passes through the transmitting layer (C1) and partially or completely strikes, at least in areas, the layer (C2), which absorbs laser radiation and which overlaps the shaped parts (A, B) that are to be joined; c) the distance between the layer (C2), which absorbs laser radiation, and the respective shaped part surface that overlaps the layer (C2) in an essentially positive manner is, in essence, constantly maintained or decreased during the irradiation with laser light, and the areas of the material layer (C2), which are softened or melted by the laser radiation, come into contact with the surface of the shaped parts (A, B) for a duration that is sufficient for softening or melting these surfaces, and; d) the melted or softened areas are permitted to cool.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 02/055287 A1



(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

 vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

⁽⁵⁷⁾ Zusammenfassung: Verfahren zur herstellung laserverschweisster Verbundformteile, bei dem a) jeweils mindestens zwei Kunststoffformteile (A, B) über mindestens ein weiteres Formteil (C), enthaltend eine Laserstrahlung transmitierende Materialschicht (C1) auf der der Einfalsrichtung der Laserstrahlung zugewandten Seite und, mit dieser verbunden oder in Kontakt stehend, eine Laserstrahlung absorbierende Materialschicht (C2), in Kontakt stehen, wobei die Oberlappungsbereichen mit den Kunststoffformteilen (A, B) im wesentlichen formschlüssig mit der Oberfläche dieser Formteile abschliesst, b) Laserstrahlung durch die transmittierende Schicht (C1) mindestens in den Bereichen teilweise oder vollständig auf die Laserstralung absorbierende Schicht (C2) trifft, die mit den zu verbindenden Formteilen (A, B) überlappen, c) der Abstand zwischen der Laserstrahlung absorbierenden Schicht (C2) und der jeweiligen Formteiloberfläche, die diese im wesentlichen formschlüssig überdeckt, während der Bestrahlung mit Laserlicht im wesentlichen constant gehalten oder verringert wird, und die durch die Laserstrahlung erweichten oder aufgeschmolzenen Bereiche der Materialschicht (C2) mit der Oberfläche der Formteile (A, B) für eine Zeitduer in Berührung treten, die ausreicht, diese Oberflächen zu erweichen oder aufzuschmelzen, und d) man die aufgeschmolzen oder erweichten Bereiche erkalten lässt.

WO 02/055287 PCT/EP02/00087

Verfahren zur Herstellung laserverschweißter Verbundformteile sowie diese Verbundformteile

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung laserverschweißter Verbundformteile, diese Verbundformteile, deren Verwendung als Bauteile von Haushalts- und Elektrogeräten, als In-10 nen- und Außenkomponenten von Automobilen, Flugzeugen und Schiffen sowie eine Halterung und deren Verwendung bei der Herstellung laserverschweißter Verbundformteile.

Kunststoffformkörper können auf vielfältige Art und Weise mitein-15 ander verbunden werden, z.B. mittels Klebens, Vernietens, Verschraubens oder Schweißens. Bauteile aus Kunststoffen werden bereits regelmäßig in Haushalts- und Elektrogeräten sowie bei Innen- und Außenanwendungen im Automobil eingesetzt. Häufig substituieren diese Bauteile Komponenten aus Metall. Konstruktionstech-20 nisch oder auch aus Gründen der einfacheren und kostengünstigeren Herstellung ist es dabei meistens vorteilhafter, mehrere Formkörper zu einem Bauteil zu verbinden, als zu versuchen, dieses Bauteil einstückig herzustellen. Allerdings werden bei den o.g. Anwendungen hohe Anforderungen an die Fügetechnik gestellt. Die 25 verbundenen Formkörper sollen regelmäßig dauerhafte Verbindungsstellen aufweisen, die mechanischer Beanspruchung standhalten, wasser- und gasdicht sind und darüber hinaus optisch nicht unvorteilhaft in Erscheinung treten, so dass das Bauteil auch für Sichtanwendungen in Frage kommt. Diesem Anforderungsprofil an 30 mehrstückige Kunststoffbauteile versucht man, heutzutage z.B. mit bekannten Kunststoffschweißverfahren gerecht zu werden. Beispiele für Kunststoffschweißverfahren sind das Heizelementschweißen, Vibrationsschweißen, Rotationsreibschweißen, Ultraschallschwei-Ben, Hochfrequenzschweißen und Laserstrahlschweißen.

35

Das Laserstrahlschweißen wird in der Regel nach dem Prinzip des Durchstrahlschweißens (auch Überlappungsschweißen genannt) durchgeführt. Bei diesem Verfahren wird ein Laserstrahlung transmittierender Kunststoffformkörper mit einem Laserstrahlung absorbiederenden Kunststoffformkörper verbunden. Die Laserstrahlung tritt durch den transmittierenden Formkörper hindurch auf den anliegenden absorbierenden Formkörper, der lokal aufschmilzt. Die sich ausdehnende Schmelze berührt das transmittierende Bauteil, schmilzt dieses ebenfalls lokal auf, wodurch es zu einer Vermischung (über Diffusions- und Platzwechselvorgänge) der Schmelzen und nach der Abkühlung zu der Bildung einer Schweißnaht kommt. Diese Vorgehensweise setzt voraus, dass die Schmelzematerialien

zumindest in gewissem Umfang verträglich und miteinander mischbar sind und die Schmelzetemperaturen der zu verbindenden Bauteilmaterialien nicht zu weit auseinander liegen. Die Absorption von Laserstrahlung bei geeigneten Wellenlängen wird hierbei üblicherweise durch Zugabe von Additiven, wie etwa Farbstoffen oder Pigmenten, zum Polymermaterial eingestellt. Nach diesem Verfahren lassen sich allerdings nicht zwei absorbierende Kunststoffformkörper, also beispielsweise solche, die herkömmliche Flammschutzmittel enthalten, miteinander verbinden.

10 Soweit es auf die Farbgebung bei den zu verbindenden Kunststoffformkörpern nicht ankommt, ist der Fachmann in der Wahl geeigneter Pigmente und Farbstoffe relativ frei, um zu Laserstrahlung absorbierenden Materialien zu gelangen. Gemäß EP-A 159 169 lassen 15 sich Verbundformkörper aus einem transparenten und einem mit Ruß eingefärbten Bauteil ohne weiteres mittels Laserschweißen erhalten. Weitaus problematischer ist der Fall, wenn transmittierende und absorbierende Formkörper in für das menschliche Auge identischer Farbe erscheinen sollen. Dieses gelingt bislang nur relativ 20 einwandfrei mit schwarzen Formteilen. Das Laserstrahlung absorbierende Formteil enthält dann Gaben an Ruß, während das transmittierende Formteil in der Regel über Flüssigfarbmittel schwarz eingefärbt ist (s.a. DE-A 195 10 493). Diese Vorgehensweise ist jedoch sehr aufwendig und daher ökonomisch ineffizient. Annähernd 25 gleichfarbige Kunststoffformteile aus Materialien mit unterschiedlichen laseroptischen Eigenschaften lassen sich zur Zeit

nicht oder nur sehr schwer erzeugen.

Sollen Fügeteile mit anspruchsvoller Geometrie verbunden werden 30 (Konturschweißen), ist sicherzustellen, dass die überlappenden Bereiche von transmittierenden und absorbierenden Formkörpern hinreichend lange in einem Laserstrahl fixiert werden. Dieses kann für jede neue Bauteilgeometrie u.U. eine neue, aufwendige Fixier- und Bestrahlungsapparatur erforderlich machen, damit die 35 erforderliche Einwirkdauer bzw. -parameter für jeden zu verbindenden Abschnitt eingehalten werden können. Andernfalls wird häufig eine fehlerhafte, d.h. durchlässige Schweißnaht beobachtet. Bei größeren Bauteilen, insbesondere bei dünnwandigen, ist es darüber hinaus schwierig, diese über einen längeren Zeitraum der-40 art überlappend aneinander zu legen und zu fixieren, dass eine gleichbleibende Überlappungsbreite sichergestellt ist. Des gleichen ist es in solchen Fällen schwierig, den Abstand in den überlappenden Bereichen konstant so gering zu halten (ca. 300 μm), dass effektives Laserschweißen möglich wird. Bei größeren Abstän-45 den lässt sich in der Regel mittels Durchstrahllaserschweißtechnik keine zufriedenstellende Bindung mehr erzielen.

WO 02/055287 PCT/EP02/00087

3

Hänsch et al., Kunststoffe 88 (1998), S. 210-212, beschreibt das Verschweißen von Thermoplastischen Elastomeren (TPE) mit Thermoplasten wie Polyamid, Polyolefinen, Polyestern und Styrolcopolymeren mit Hilfe eines Diodenlasers. Die DE-A 195 42 328 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Körpern aus schichtweise übereinander liegenden Platten oder Folien und nennt transparente Fügeteile aus Polyethylen (PE), schlagzäh modifiziertem Polystyrol (SB/PS) und Plexiglas (Polymethylmethacrylat) sowie als absorbierende Fügeteile schwarz eingefärbtes Polyethylen, schwarz eingefärbtes ABS-Copolymerisat und schwarz eingefärbtes Polystyrol.

Die dem Fachmann bekannten Verfahren zum Laserverschweißen von Kunststoffformkörpern haben den Nachteil, dass insbesondere großflächige Formkörper und solche mit komplexer Fügegeometrie nicht einwandfrei und auf einfache Art und Weise miteinander verbunden werden können. Des weiteren fehlt es an einem technisch praktikablen Zugang zu Verbundbauteilen, mit dem Laserstrahlung absorbierende Formteile, insbesondere identisch farbige Formteile, mittels Laserstrahlung miteinander verbunden werden können.

20

Es bestand daher die Aufgabe, diesen Nachteilen abzuhelfen. Insbesondere lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren
zur Verfügung zu stellen, mit dem sich zwei oder mehrere Laserstrahlung absorbierende, insbesondere identisch farbige Formteile
25 dauerhaft verbinden lassen. Des weiteren bestand die Aufgabe
darin, Formteile mit komplexerer Geometrie und/oder solche mit
größeren Ausmaßen einwandfrei und dauerhaft, insbesondere flüssigkeits- und gasundurchlässig, auf einfache und zuverlässige Art
und Weise miteinander verbinden zu können.

30

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von laserverschweißten Verbundformteilen gefunden, bei dem

a) jeweils mindestens zwei Kunststoffformteile (A, B) über mindestens ein weiteres Formteil (C), enthaltend eine Laserstrahlung transmittierende Materialschicht (C1) auf der der Einfallsrichtung der Laserstrahlung zugewandten Seite und, mit dieser verbunden oder in Kontakt stehend, eine Laserstrahlung absorbierende Materialschicht (C2), in Kontakt stehen, wobei die Oberfläche der Materialschicht (C2) in den jeweiligen Überlappungsbereichen mit den Kunststoffformteilen (A, B) im wesentlichen formschlüssig mit der Oberfläche dieser Formteile abschließt,

b) Laserstrahlung durch die transmittierende Schicht (C1) mindestens in den Bereichen teilweise oder vollständig auf die Laserstrahlung absorbierende Schicht (C2) trifft, die mit den zu verbindenden Formteilen (A, B) überlappen, und

5

c) der Abstand zwischen der Laserstrahlung absorbierenden Schicht (C2) und der jeweiligen Formteiloberfläche, die diese im wesentlichen formschlüssig überdeckt, während der Bestrahlung mit Laserlicht im wesentlichen konstant gehalten oder verringert wird, und die durch die Laserstrahlung erweichten oder aufgeschmolzenen Bereiche der Materialschicht (C2) mit der Oberfläche der Formteile (A, B) für eine Zeitdauer in Berührung treten, die ausreicht, diese Oberflächen zu erweichen oder aufzuschmelzen, und

15

10

d) man die aufgeschmolzenen oder erweichten Bereiche erkalten lässt.

Des weiteren wurden die nach dem Verfahren erhältlichen laserver20 schweißten Verbundformkörper sowie deren Verwendung als Bauteile für Haushalts- und Elektrogeräte sowie als Innen- und Außenkomponenten von Automobilen, Flugzeugen oder Schiffen gefunden.

Außerdem wurde eine Halterung für die mittels Laserstrahlung zu 25 verbindenden Kunststoffformteile sowie deren Verwendung bei der Herstellung dieser Verbundformteile gefunden.

Als Kunststoffformteile (A, B) kommen spritzgegossene oder tiefgezogene Formteile, einschließlich Folien und Halbzeuge (Tafeln,
30 Rohre, Platten, Stäbe, etc.) in Frage. Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren mittels Laserschweißen miteinander verbundene Formteile werden nachfolgend auch als Verbundformteile bezeichnet.
Die Kunststoffformteile sind üblicherweise aus thermoplastischen
Polymeren aufgebaut, können aber auch aus Duroplasten gebildet
35 werden.

Als thermoplastische Polymere kommen alle dem Fachmann bekannten Thermoplaste in Betracht. Geeignete thermoplastische Polymere werden beispielsweise im Kunststoff-Taschenbuch, Hrsg. Saecht-

- 40 ling, 25. Ausgabe, Hanser-Verlag, München, 1992, insbesondere Kapitel 4 sowie darin zitierte Verweise, und im Kunststoff-Handbuch, Hrsg. G. Becker und D. Braun, Bände 1 bis 11, Hanser-Verlag, München, 1966 bis 1996, beschrieben.
- 45 Exemplarisch seien als geeignete Thermoplaste genannt Polyoxyalkylene, Polycarbonate (PC), Polyester wie Polybutylenterephthalat (PBT) oder Polyethylenterephthalat (PET), Polyolefine wie Poly-

ethylen oder Polypropylen (PP), Poly(meth)acrylate, Polyamide, vinylaromatische (Co)polymere wie Polystyrol, schlagzäh modifiziertes Polystyrol wie HI-PS, oder ASA-, ABS- oder AES-Polymerisate, Polyarylenether wie Polyphenylenether (PPE), Polysulfone, 5 Polyurethane, Polylactide, halogenhaltige Polymerisate, imidgruppenhaltige Polymere, Celluloseester, Silicon-Polymere und Thermoplastische Elastomere. Es können auch Mischungen unterschiedlicher Thermoplaste als Materialien für die Kunststoffformteile eingesetzt werden. Bei diesen Mischungen kann es sich um ein-10 oder mehrphasige Polymerblends handeln.

Die miteinander zu verbindenden Kunststoffformteile können aus identischen oder verschiedenen Thermoplasten bzw. Thermoplast-Blends bestehen.

15

Polyoxyalkylenhomo- oder -copolymerisate, insbesondere (Co)polyoxymethylene (POM), und Verfahren zu deren Herstellung sind dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Geeignete Materialien sind im Handel unter der Markenbezeichnung Ul-20 traform® (BASF AG) erhältlich. Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 Mol-% an wiederkehrenden Einheiten -CH2O- in der Polymerhauptkette auf. Die Homopolymeren werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysato-25 ren. Bevorzugt sind Polyoxymethylencopolymere und Polyoxymethylenterpolymerisate. Die bevorzugten Polyoxymethylen(co)polymere haben Schmelzpunkte von mindestens 150°C und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert) Mw im Bereich von 5000 bis 200000, vorzugsweise von 7000 bis 150000 g/mol. Endgruppenstabilisierte Polyoxy-30 methylenpolymerisate, die an den Kettenenden C-C-Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt.

Geeignete Polycarbonate sind an sich bekannt und sind z.B. gemäß DE-B-1 300 266 durch Grenzflächenpolykondensation oder gemäß 35 DE-A-14 95 730 durch Umsetzung von Biphenylcarbonat mit Bisphenolen erhältlich. Bevorzugtes Bisphenol ist 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan, im allgemeinen als Bisphenol A bezeichnet. Die relative Viskosität dieser Polycarbonate liegt im allgemeinen im Bereich von 1,1 bis 1,5, insbesondere 1,28 bis 1,4 (gemessen bei 40 25°C in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Dichlormethan). Geeignete Polycarbonate sind im Handel unter der Markenbezeichnung Lexan® (GE Plastics B.V., Holland) erhältlich.

Geeignete Polyester sind ebenfalls an sich bekannt und in der Li-45 teratur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von einer aromatischen Dicarbonsäure herrührt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch HaWO 02/055287

logen wie Chlor und Brom oder durch C_1-C_4 -Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. tert.-Butylgruppen. Die Polyester können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderer esterbildender Derivate der-5 selben mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Di-10 carbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden. Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol und Neopentyl-15 glykol oder deren Mischungen bevorzugt. Als besonders bevorzugte Polyester sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylennaphthalat und Polybutylenterephthalat (PBT) bevorzugt. Diese Produkte sind 20 im Handel z.B. unter den Markenbezeichnungen Rynite® (PET; Fa. DuPont) bzw. Ultradur® (PBT; BASF AG) erhältlich. Die Viskositätszahl der Polyester liegt im allgemeinen im Bereich von 60 bis 200 ml/g (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzol-Gemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C)).

25

Geeignete Polyolefine stellen ganz allgemein Polyethylen und Polypropylen sowie Copolymerisate auf der Basis von Ethylen oder Propylen, ggf. auch mit höheren α -Olefinen, dar. Entsprechende Produkte sind unter den Handelsnamen Lupolen bzw. Novolen er hältlich. Unter Polyolefinen sollen auch Ethylen-Propylen-Elastomere und Ethylen-Propylen-Terpolymere verstanden werden.

Unter den Poly(meth) acrylaten sind insbesondere Polymethylmethacrycrylat (PMMA) sowie Copolymere auf der Basis von Methylmethacry35 lat mit bis zu 40 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomeren,
wie n-Butylacrylat, t-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, zu
nennen, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Lucryl[®]
(BASF AG) oder Plexiglas[®] (Röhm GmbH) erhältlich sind. Im Sinne
der Erfindung sind hierunter auch schlagzähmodifizierte
40 Poly(meth) acrylate sowie Mischungen aus Poly(meth) acrylaten und
SAN-Polymerisaten, die mit Polyacrylatkautschuken schlagzäh modifizier sind (z.B. das Handelsprodukt Terlux[®] der BASF AG), zu
verstehen.

45 Als Polyamide sind solche geeignet mit aliphatischem teilkristallinen oder teilaromatischen oder amorphem Aufbau jeglicher Art und deren Blends, einschließlich Polyetheramiden wie Polyetherblockamiden. Unter Polyamide im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen alle bekannten Polyamide verstanden werden. Geeignete Polyamide weisen im allgemeinen eine Viskositätszahl von 90 bis 350, vorzugsweise 110 bis 240 ml/g auf bestimmt in einer

- 5 0.5 gew.-%-igen Lösung in 96 gew.-%-iger Schwefelsäure bei 25°C gemäß ISO 307. Halbkristalline oder amorphe Harze mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) von mindestens 5.000 g/mol, wie sie z.B. in den amerikanischen Patentschriften 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606
- 10 und 3 393 210 beschrieben werden, sind bevorzugt. Beispiele hierfür sind Polyamide, die sich von Lactamen mit 7 bis 13 Ringgliedern ableiten, wie Polycaprolactam, Polycapryllactam und Polylaurinlactam, sowie Polyamide, die durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Diaminen erhalten werden.

Als Dicarbonsäuren sind Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und aromatische Dicarbonsäuren einsetzbar. Hier seien Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure (= Decandicarbonsäure) und Terephthal- und/oder 20 Isophthalsäure als Säuren genannt.

Als Diamine eignen sich besonders Alkandiamine mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie m-Xylylendiamin, Di-(4-aminophenyl)methan, Di-(4-aminocyclohexyl)-methan, 25 2,2-Di-(4-aminophenyl)-propan oder 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)-propan.

Bevorzugte Polyamide sind Polyhexamethylenadipinsäureamid (PA 66), z.B. das Handelsprodukt Ultramid® A (BASF AG), und Poly30 hexamethylensebacinsäureamid (PA 610), z.B. das Handelsprodukt Nylon® 610 (Fa. DuPont), Polycaprolactam (PA 6), z.B. das Handelsprodukt Ultramid® B (BASF AG) sowie Copolyamide 6/66, insbesondere mit einem Anteil von 5 bis 95 Gew.-% an Caprolactam-Einheiten, z.B. das Handelsprodukt Ultramid® C (BASF AG). PA 66
35 und Copolyamide 6/66 sind besonders bevorzugt.

Außerdem seien auch noch Polyamide erwähnt, die z.B. durch Kondensation von 1,4-Diaminobutan mit Adipinsäure unter erhöhter Temperatur erhältlich sind (Polyamid-4,6). Herstellungsverfahren 40 für Polyamide dieser Struktur sind z.B. in den EP-A 38 094, EP-A 38 582 und EP-A 39 524 beschrieben.

Weitere Beispiele sind Polyamide, die durch Copolymerisation zweier oder mehrerer der vorgenannten Monomeren erhältlich sind, 45 oder Mischungen mehrerer Polyamide geeignet, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Weiterhin haben sich solche teilaromatischen Copolyamide wie PA 6/6T und PA 66/6T als besonders vorteilhaft erwiesen, deren Triamingehalt weniger als 0,5, vorzugsweise weniger als 0,3 Gew.-% beträgt (siehe EP-A 299 444). Die Herstellung der tei-5 laromatischen Copolyamide mit niedrigem Triamingehalt kann nach den in den EP-A 129 195 und 129 196 beschriebenen Verfahren erfolgen.

Die nachfolgende nicht abschließende Aufstellung enthält die ge-10 nannten sowie weitere Polyamide im Sinne der Erfindung (in Klammern sind die Monomeren angegeben):

(Tetramethylendiamin, Adipinsäure) PA 46 (Hexamethylendiamin, Adipinsäure) PA 66 (Hexamethylendiamin, Azelainsäure) 15 PA 69 (Hexamethylendiamin, Sebacinsäure) PA 610 (Hexamethylendiamin, Decandicarbonsaure) PA 612 (Hexamethylendiamin, Undecandicarbonsäure) PA 613 PA 1212 (1,12-Dodecandiamin, Decandicarbonsäure) 20 PA 1313 (1,13-Diaminotridecan, Undecandicarbonsäure) PA MXD6 (m-Xylylendiamin, Adipinsäure) PA TMDT (Trimethylhexamethylendiamin, Terephthalsäure) (Pyrrolidon) PA 4 (γ-Caprolactam) PA 6 25 PA 7 (Ethanolactam) (Capryllactam) PA 8 (9-Aminopelargonsäure) PA 9 (11-Aminoundecansaure) PA 11 (Laurinlactam) PA 12

30

Diese Polyamide und ihre Herstellung sind bekannt. Einzelheiten zu ihrer Herstellung findet der Fachmann in Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19, S. 39-54, Verlag Chemie, Weinheim 1980, sowie Ullmanns Encyclopedia of Industrial 35 Chemistry, Vol. A21, S. 179-206, VCH Verlag, Weinheim 1992, sowie Stoeckhert, Kunststofflexikon, 8. Auflage, S. 425-428, Hanser

Verlag München 1992 (Stichwort "Polyamide" und folgende).

Weitere geeignete thermoplastische Materialien stellen vinylaro. 40 matische (Co)polymere dar. Das Molekulargewicht dieser an sich bekannten und im Handel erhältlichen Polymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 1.500 bis 2.000.000, vorzugsweise im Bereich von 70.000 bis 1.000.000 g/mol.

45 Nur stellvertretend seien hier vinylaromatische (Co)polymere aus Styrol, Chlorstyrol, α -Methylstyrol und p-Methylstyrol genannt; in untergeordneten Anteilen (vorzugsweise nicht mehr als 20, insbesondere nicht mehr als 8 Gew.-%) können auch Comonomere wie (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäureester am Aufbau beteiligt sein. Besonders bevorzugte vinylaromatische (Co)polymere sind Polystyrol, Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN) und schlagzäh modifiziertes Polystyrol (HIPS = High Impact Polystyrene). Es versteht sich, dass auch Mischungen dieser Polymeren eingesetzt werden können. Die Herstellung erfolgt vorzugsweise nach dem in der EP-A-302 485 beschriebenen Verfahren.

- 10 Weiterhin sind ASA-, ABS- und AES-Polymerisate (ASA = Acrylnitril-Styrol-Acrylester, ABS = Acrylnitril-Butadien-Styrol, AES = Acrylnitril-EPDM-Kautschuk-Styrol) besonderes bevorzugt. Diese schlagzähen vinylaromatischen Polymere enthalten mindestens ein kautschukelastisches Pfropfpolymerisat und ein thermoplastisches Polymerisat (Matrixpolymerisat). Als Matrixmaterial wird im allgemeinen auf ein Styrol/Acrylnitril-Polymerisat (SAN) zurückgegriffen. Bevorzugt werden Pfropfpolymerisate verwendet, die als Kautschuk
- 20 einen Dienkautschuk auf Basis von Dienen, wie z.B. Butadien
 oder Isopren, (ABS);
 - einen Alkylacrylatkautschuk auf Basis von Alkylestern der Acrylsäure, wie n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, (ASA);
- 25 einen EPDM-Kautschuk auf Basis von Ethylen, Propylen und einem Dien, (AES);

oder Mischungen dieser Kautschuke bzw. Kautschukmonomeren enthalten.

30

Die Herstellung von geeigneten ABS-Polymerisaten findet sich z.B. in der noch unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 10026858.7 oder in der deutschen Patentanmeldung DE-A 19728629 eingehend beschrieben. Für die Herstellung von ASA-Polymerisaten

35 kann z.B. auf die EP-A 99 532 zurückgegriffen werden. Angaben über die Herstellung von AES-Polymerisaten sind beispielsweise in der US 3,055,859 oder in der US 4,224,419 offenbart. Auf die in diesem Absatz genannten Patentschriften wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

- Unter Polyarylenethern sind bevorzugt sowohl Polyarylenether an sich, Polyarylenethersulfide, Polyarylenethersulfone oder Polyarylenetherketone zu verstehen. Deren Arylengruppen können gleich oder verschieden sein und unabhängig voneinander einen aromati-
- 45 schen Rest mit 6 bis 18 C-Atomen bedeuten. Beispiele geeigneter Arylenreste sind Phenylen, Bisphenylen, Terphenylen, 1,5-Naphthylen, 1,6-Naphthylen, 1,5-Anthrylen, 9,10-Anthrylen oder 2,6-Ant-

WO 02/055287 PCT/EP02/00087

10

hrylen. Darunter werden 1,4-Phenylen und 4,4'-Biphenylen bevorzugt. Vorzugsweise sind diese aromatischen Reste nicht substituiert. Sie können jedoch einen oder mehrere Substituenten tragen. Geeignete Polyphenylenether sind unter der Bezeichnung Nortyl® (GE Plastics B.V., Holland) kommerziell erhältlich.

Im allgemeinen weisen die Polyarylenether mittlere Molekulargewichte M_n (Zahlenmittel) im Bereich von 10 000 bis 60 000 g/mol und Viskositätszahlen von 30 bis 150 ml/g auf. Die Viskositätszahlen von 30 bis 150 ml/g auf. Die Viskositätszahlen werden je nach Löslichkeit der Polyarylenether entweder in 1 gew.-%iger N-Methylpyrrolidon-Lösung, in Mischungen aus Phenol und o-Dichlorbenzol oder in 96%-iger Schwefelsäure bei jeweils 20°C bzw. 25°C gemessen.

15 Die Polyarylenether sind an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Bevorzugte Verfahrensbedingungen zur Synthese von Polyarylenethersulfonen oder -ketonen sind beispielsweise in der EP-A 113

20 112 und EP-A 135 130 beschrieben. Polyarylenethersulfone weisen
in der Regel einen Schmelzpunkt von mindestens 320°C, Polyarylenetherketone von mindestens 370°C auf. Geeignete Polyphenylenethersulfone sind z.B. unter der Bezeichnung Ultrason® E (BASF AG),
geeignete Polyphenylenethterketone unter der Bezeichnung Victrex®

25 im Handel erhältlich.

Des weiteren sind Polyurethane, Polyisocyanurate und Polyharnstoffe geeignete Materialien für die Herstellung der Kunststoffformteile. Weiche, halbharte oder harte, thermoplastische oder vernetze Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise Polyurethane, Polyisocyanurate und/oder Polyharnstoffe, insbesondere Polyurethane, sind allgemein bekannt und im Handel u.a. unter der Bezeichnung Elastolan[®] (Elastogran GmbH) erhältlich. Ihre Herstellung ist vielfältig beschrieben und erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen bei allgemein bekannten Bedingungen. Bevorzugt wird die Umsetzung in Gegenwart von Katalysatoren und/oder Hilfsstoffen durchgeführt. Wenn es sich um geschäumte Polyisocyanaten Polyadditionsprodukte handelt, so werden diese in Gegenwart von üblichen Treibmitteln hergestellt.

Als Isocyanate kommen die an sich bekannten aromatischen, arylaliphatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen organischen Isocyanate, bevorzugt Diisocyanate in Frage. Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können beispielsweise allgemein bekannte Verbindungen mit einem Molekulargewicht
von 60 bis 10000 g/mol und einer Funktionalität gegenüber Isocyanaten von 1 bis 8, bevorzugt 2 bis 6 eingesetzt werden (im Falle
von thermoplastischen Polyurethanen TPU Funktionalität ca. 2),
beispielsweise Polyole mit einem Molekulargewicht von 500 bis
10000 g/mol, z.B. Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polyetherpolyesterpolyole, und/oder Diole, Triole und/oder Polyole mit Molekulargewichten kleiner 500 g/mol.

Polylactide, also Polymere der Milchsäure, sind an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Neben Polylactid können auch Co- oder Blockcopolymere auf der Basis von Milchsäure und weiteren Monomeren verwendet werden. Meist werden lineare Polylactide eingesetzt. Es können aber auch verzweigte Milchsäurepolymerisate verwendet werden. Als Verzweiger können z.B. mehrfunktionelle Säuren oder Alkohole dienen.

Als geeignete halogenhaltige Polymerisate sind insbesondere Poly20 merisate des Vinylchlorids zu nennen, insbesondere Polyvinylchlorid (PVC) wie Hart-PVC und Weich-PVC, und Copolymerisate des Vinylchlorids wie PVC-U-Formmassen.

Weiterhin kommen fluorhaltige Polymere in Betracht, insbesondere
25 Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylen-PerfluorpropylenCopolymere (FEP), Copolymere des Tetrafluorethylens mit Perfluoralkylvinylether, Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymere (ETFE)Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polyvinylfluorid (PVF), Polychlortrifluorethylen (PCTFE), und Ethylen-Chlortrifluorethylen-Copolymere
30 (ECTFE).

Imidgruppenhaltige Polymere sind insbesondere Polyimide, Polyetherimide, und Polyamidimide.

35 Geeignete Celluloseester sind etwa Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, und Cellulosepropionat.

Daneben kommen auch Silicon-Polymere als Thermoplaste in Betracht. Geeignet sind insbesondere Siliconkautschuke. Dabei handelt es sich üblicherweise um Polyorganosiloxane, die zu Vernetzungsreaktionen fähige Gruppen aufweisen. Derartige Polymere werden beispielsweise in Römpp Chemie Lexikon, CD-ROM Version 1.0, Thieme Verlag Stuttgart 1995, beschrieben.

45 Schließlich kann auch die Verbindungsklasse der Thermoplastischen Elastomere (TPE) herangezogen werden. TPE lassen sich wie Thermoplaste verarbeiten, haben jedoch kautschukelastische Eigenschaf-

ten. Es sind TPE-Blockpolymere, TPE-Pfropfpolymere und segmentierte TPE-Copolymere aus zwei oder mehr Monomerbausteinen geeignet. Besonders geeignete TPE sind thermoplastische Polyurethan-Elastomere (TPE-U oder TPU), Styrol-Oligoblock-Copolymere (TPE-S) wie SBS (Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymer) und SEBS (Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol-Blockcopolymer, erhältlich durch Hydrieren von SBS), thermoplastische Polyolefin-Elastomere (TPE-O), thermoplastische Polyester-Elastomere (TPE-E), thermoplastische Polyamid-Elastomere (TPE-A) und insbesondere thermoplastische Vulkanisate (TPE-V). Einzelheiten zu TPE findet der Fachmann in G. Holden et al., Thermoplastic Elastomers, 2. Auflage, Hanser Verlag, München 1996.

Die Kunststoffformteile (A, B) können darüber hinaus übliche Zu-15 satzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten.

Geeignete Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel sind z.B.
Gleit- oder Entformungsmittel, Kautschuke, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung, Antistatika, Flammschutzmittel

20 oder faser- und pulverförmige Füll- oder Verstärkungsmittel sowie
andere Zusatzstoffe oder deren Mischungen.

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind z.B. Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester oder -amide, Siliconöle, Me-25 tallstearate, Montanwachse und solche auf Basis von Polyethylen und Polypropylen.

Geeignete Antioxidantien (Wārmestabilisatoren) sind etwa sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, Arylamine, Phosphite, verschie30 dene substituierte Vertreter dieser Gruppe, sowie deren Mischungen. Sie sind etwa als Topanol[®], Irgafos[®], Irganox[®] oder Naugard[®] im Handel erhältlich.

Geeignete Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung sind z.B. ver35 schiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole,
Benzophenone, HALS (Hindered Amine Light Stabilizers), wie sie
z.B. als Produkt mit der Bezeichnung Tinuvin® kommerziell erhältlich sind.

- 40 Geeignete Antistatika sind beispielsweise Aminderivate wie N,N-Bis(hydroxyalkyl)alkylamine oder -alkylenamine, Polyethylenglycolester oder Glycerinmono- und -distearate, sowie deren Mischungen.
- 45 Geeignete Flammschutzmittel sind z.B. die dem Fachmann bekannten halogenhaltigen Verbindungen, allein oder zusammen mit Antimontrioxid, oder phosphorhaltige Verbindungen, Magnesiumhydroxid,

roter Phosphor, sowie andere gebräuchliche Verbindungen oder deren Mischungen. Unter bekannte Flammschutzmittel fallen z.B. die in der DE-A 196 326 75 oder die in der Encyclopedia of Chemical Technology, Hrsg. R. Kirk und D. Othmer, Vol. 10, 3. Aufl., Wisley, New York, 1980, Seiten 340 bis 420, offenbarten Phosphorverbindungen, wie Phosphate, z.B. Triarylphosphate wie Triskresyl-

phosphat, Phosphite, z.B. Triarylphosphite, oder Phosphonite. Als Phosphonite werden in der Regel Bis-(2,4-di-tert.-butylphe-nyl)-phenylphosphonit, Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphonit,

10 Tetrakis-(2,4-di-tert.butyl-6-methylphenyl)-4,4'-biphenylylen-diphosphonit, Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-biphenylylendiphosphonit, Tetrakis-(2,4-di-methylphenyl)-1,4-phenylylendiphosphonit, Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-1,6-hexylylendiphosphonit und/oder Tetrakis-(3,5-di-methyl-4-hydroxy-phe-

15 nyl)-4,4'-biphenylylen-diphosphonit, Tetrakis-(3,5-di-tert.-bu-tyl-4-hydroxy-phenyl)-4,4'-biphenylylen-diphosphonit verwendet.

Geeignete Diphosphonite stellen Tetrakis·(2,4-di-tert.-butylphe-nyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, Tetrakis·(2,4-di-tert.butyl-20 phenyl)-1,6-hexylylen-diphosphonit, Tetra-kis·(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-4,4'-biphenylylen-diphosphonit und Tetrakis·(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-4,4'-biphenylylen-diphosphonit sowie Tetrakis·(2,4-di-tert.butyl)-1,4-phenylylen-diphosphonit dar.

25

Des weiteren geeignet sind anorganische Flammschutzmittel auf der Basis von Hydroxiden oder Carbonaten, insbesondere des Magnesiums; anorganische und organische Borverbindungen, wie Borsäure, Natriumborat, Boroxid, Natriumtetraphenylborat und Tribenzylborat, stickstoffhaltige Flammschutzmittel, wie Iminophosphorane, Melamincyanurat und Ammoniumpolyphosphate, sowie Melaminphosphat (s.a. Encyclopedia of Chemical Technology, ibid.). Als Flammschutzmittel kommen weiterhin auch Gemische mit Antitropfmitteln wie Teflon oder hochmolekulares Polystyrol in Frage.

35

Als Beispiele für faserförmige bzw. pulverförmige Füll- und Verstärkungsstoffe seien Kohlenstoff- oder Glasfasern in Form von Glasgeweben, Glasmatten oder Glasseidenrovings, Schnittglas sowie Glaskugeln genannt, besonders bevorzugt Glasfasern. Die verwendeten Glasfasern können aus E-, A- oder C-Glas sein und sind vortungs wir einer Schlichte Z-R- auf Freynharz- Silan- Ami-

zugsweise mit einer Schlichte, z.B. auf Epoxyharz-, Silan-, Aminosilan- oder Polyurethanbasis und einem Haftvermittler auf der Basis funktionalisierter Silane ausgerüstet. Die Einarbeitung der Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in

45 Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen.

PCT/EP02/00087 WO 02/055287

14

Außerdem seien als Füllstoffe Metallflocken, Metallpulver, Metallfasern, metallbeschichtete Füllstoffe (z.B. nickelbeschichtete Glasfasern) sowie andere Zuschlagstoffe, die elektromagnetische Wellen abschirmen, genannt. Insbesondere kommen für letzte-5 ren Zweck Aluminiumflocken in Betracht, ferner das Abmischen dieser Masse mit zusätzlichen Kohlenstoffasern, Leitfähigkeitsruß oder nickelbeschichteten Kohlenstoffasern.

Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich z.B. Ruß, Graphit, 10 amorphe Kieselsäure, Whisker, Aluminiumoxidfasern, Magnesiumcarbonat (Kreide), gepulverter Quarz, Glimmer, Mica, Bentonite, Talkum, Feldspat oder insbesondere Calciumsilikate wie Wollastonit und Kaolin.

15 Die faser-, pulver- bzw. teilchenförmigen Füll-und Verstärkungsstoffe werden üblicherweise in Mengen von 1 bis 60, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Kunststoffformteil, verwendet.

Des weiteren können die Kunststoffformteile (A, B) Farbmittel 20 enthalten, z.B. solche, wie sie nachfolgend für die Einfärbung der Materialschichten (C1) und (C2) des Kunststoffformkörpers (C) beschrieben werden. Demgemäß können die Kunststoffformteile (A, B) gleich- oder verschiedenfarbig und darüber hinaus sowohl beide Laserstrahlung transmittierend als auch beide Laserstrah-25 lung absorbierend sein.

Die Herstellung der Kunststoffformteile aus den Polymerformmassen, den Zusatzstoffen, Verarbeitungshilfsmitteln und/oder Farbmitteln kann nach an sich bekannten Mischverfahren erfolgen, bei-30 spielsweise unter Aufschmelzen in einem Extruder, Banbury-Mischer, Kneter, Walzenstuhl oder Kalander. Die Komponenten können jedoch auch "kalt" verwendet werden und das pulvrige oder aus Granulaten bestehende Gemisch wird erst bei der Verarbeitung aufgeschmolzen und homogenisiert.

Bevorzugt werden die Komponenten, gegebenenfalls mit den erwähnten Zusatzstoffen, Verarbeitungshilfsmitteln und/oder Farbmitteln, in einem Extruder oder einer anderen Mischvorrichtung bei Temperaturen von 100 bis 320°C unter Aufschmelzen des thermopla-40 stischen Polymeren vermischt und ausgetragen. Die Verwendung eines Extruders ist besonders bevorzugt, insbesondere eines gleichsinnig drehenden, dichtkämmenden Zweischneckenextruders.

Aus den Formmassen lassen sich Kunststoffformteile (auch Halb-45 zeuge) aller Art herstellen, die dann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren miteinander verbunden werden. Kunststoffformteil im Sinne der Erfindung ist z.B. ein Spritzgußformteil oder ein tief-

gezogenes Formteil, und schließt Folien und Halbzeuge (Tafeln, Rohre, Platten, Stäbe, etc.) ein.

Die Kunststoffformteile (A, B) werden über ein weiteres Formteil 5 (C), enthaltend eine Laserstrahlung transmittierende Materialschicht (C1) auf der der Einfallsrichtung der Laserstrahlung zugewandten Seite und, mit dieser in Kontakt stehend oder unmittelbar verbunden, eine Laserstrahlung absorbierende Materialschicht (C2), miteinander verbunden.

10

Laserstrahlung transmittierend im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Laserstrahlung nicht oder nur in untergeordnetem Ausmaß absorbiert wird, d.h. Laserstrahlung transmittierendes Material lässt die Laserstrahlung vollständig oder überwiegend durch, wobei insbesondere nicht mehr als 40% der Laserstrahlung absorbiert werden.

Als Materialien für die Schicht (C1) kommen Laserstrahlung transmittierende Thermoplaste oder deren Mischungen in Frage. Es kann 20 sich bei der Materialschicht (C1) auch um eine Verbundschichtfolie oder -platte aus zwei oder mehreren Schichten handeln, die für Laserstrahlung durchlässig ist. Grundsätzlich kann hierfür auf die vorgenannten Thermoplaste zurückgegriffen werden, sofern diese Laserstrahlung transmittierend sind. Grundsätzlich trifft 25 dieses auf die dem Fachmann bekannten amorphen Thermoplaste zu, allerdings kommen auch teilkristalline Thermoplaste wie Polyamid, Polybutylenterephthalat und Polyoxymethylen in Frage, sofern die Schichtdicke entsprechend gewählt wird, damit das oben angeführte Kriterium erfüllt ist.

30

Besonders geeignete Thermoplaste für die Materialschicht (C1) stellen transparente oder transluzente Polymere wie Polymethylmethacrylat, Stryol/Acrylnitril-Copolymerisat (SAN, z.B. das Handelsprodukt Luran® (BASF AG)), ASA-Copolymerisate (z.B. das Handelsprodukt Luran® S (BASF AG)), Polycarbonat, amorphes Polyamid, Polyethersulfone, Polysulfone, Polystyrol, Mischungen aus Polymethyl (meth) acrylaten und SAN-Polymerisaten, die mit Polyacrylatkautschuken schlagzäh modifizier sind (z.B. Terlux® (BASF AG)), Polyethylen, Polypropylen oder Mischungen aus Polybutylenterephthalat und Polyethylenterephthalat dar.

Die Materialschicht (C1) kann auch Farbmittel enthalten, die nicht im Wellenlängenbereich der eingesetzten Laserstrahlung ab-45 sorbieren, oder solche, die zwar Laserstrahlung absorbieren, allerdings aufgrund des gewählten Konzentrationsbereiches oder der Dicke der Schicht (C1) im Sinne der Erfindung ausreichend Laserstrahlung transmittierend bleiben. Als Farbmittel kommen z.B. die nachfolgend in Tabelle 1 beschriebenen lasertransparenten Farbmittel in Frage. Die darin angegebenen Farbmittelkonzentrationen stellen bevorzugte Ausführungsformen dar und beziehen sich auf 5 die Gesamtmasse der Materialschicht (C1).

Unter einem Farbmittel versteht man alle farbgebenden Stoffe nach DIN 55 944, welche in anorganische und organische Farbmittel sowie natürliche und synthetische einteilbar sind (s. Römpps Che10 mie-Lexikon, 1981, 8. Auflage, S. 1237). Nach DIN 55943 (Sept. 1984) und DIN 55945 (Aug. 1983) ist ein Pigment ein im Anwendungsmedium praktisch unlösliches, anorganisches oder organisches, buntes oder unbuntes Farbmittel. Farbstoffe sind in Lösungsmitteln und/oder Bindemitteln (hier also in den den Kunststoffe oder organische oder organische, bunte oder unbunte Farbmittel.

Zur Bezeichnung der Farbmittel wird nachfolgend die Nomenklatur der Colour Index (C.I.) verwendet. Alle Farbmittelbezeichnungen 20 wie "Solvent Orange 60" oder "Pigment Red 101" sind C.I.-Bezeichnungen. Der Kürze halber wird der Namensbestandteil "C.I." nachfolgend zuweilen weggelassen.

Tabelle 1: Farbmittel für Materialschicht (C1) sowie für die 25 Kunststoffformmassen (A, B) (lasertransparent)

			l l l
Farbmittel C.I.		bevorzugte Konz.	besonders bevorz.
	_	[Gew%]	Konz. [Gew%]
Pigment Orange 64	1	0,01 - 0,5	0,015 - 0,05
Solvent Orange 60	1		0,01 - 0,5
Solvent Orange 106	1	0,01 - 1,0	0,01 - 0,5
Solvent Orange 111	1	0,01 - 1,0	0,01 - 0,5
Pigment Red 48	2	0,05 - 1,0	0,05 - 0,5
	2	0,005 - 0,5	0,01 - 0,3
	2	0,005 - 0,5	0,01 - 0,2
	2	.0,005 - 0,5	0,01 - 0,2
	2	0,01 - 0,5	0,01 - 0,05
	2	10,01 - 1,0	0,03 - 0,5
Solvent Red 52	2	0,01 - 1,0	0,01 - 0,5
Solvent Red 111	2	10,01 - 1,0	0,01 - 0,5
Solvent Red 135	2	10,01 - 1,0	0,01 - 0,5
Solvent Red 179	2	10,01 - 1,0	0,01 - 0,5
	3	10,0005 - 1,0	0,0005 - 0,5
	13	0,01 - 1,0	0,03 - 0,5
	3	0,005 - 0,5	0,005 - 0,05
Solvent Green 3	3	10,01 - 1,0	0,01 - 0,5
Solvent Green 20	3	0,01 - 1,0	0,01 - 0,5
Pigment Blue 15	4	10,005 - 1,0	0,01 - 0,5
Pigment Blue 29	4	0,02 - 5,0	0,2 - 2,0
Pigment Blue 36	4	0,015 - 0,5	0,015 - 0,25
Pigment Yellow 93	5	0,1 - 1,0	0,1 - 0,5
	Solvent Orange 106 Solvent Orange 111 Pigment Red 48 Pigment Red 101 Pigment Red 104 Pigment Red 144 Pigment Red 166 Pigment Red 254 Solvent Red 254 Solvent Red 111 Solvent Red 135 Solvent Red 179 Pigment Green 7 Pigment Green 17 Pigment Green 3 Solvent Green 3 Solvent Green 20 Pigment Blue 15 Pigment Blue 29 Pigment Blue 36	Pigment Orange 64 1 Solvent Orange 60 1 Solvent Orange 106 1 Solvent Orange 111 1 Pigment Red 48 2 Pigment Red 101 2 Pigment Red 166 2 Pigment Red 178 2 Pigment Red 254 2 Solvent Red 254 2 Solvent Red 111 2 Solvent Red 135 2 Solvent Red 179 2 Pigment Green 7 3 Pigment Green 7 3 Pigment Green 17 3 Pigment Green 3 3 Solvent Green 20 3 Pigment Blue 15 4 Pigment Blue 29 4 Pigment Blue 36 4	[Gew%] Pigment Orange 64

					7	
i	Pigment	Yellow	110	5		0,03 - 0,5
	Pigment	Yellow	150	5	0,0005 - 0,5	0,0005 - 0,25
	Pigment	Yellow	180	5	0,01 - 1,0	0,03 - 0,5
	Farbmitt			Gruppe	bevorzugte Konz.	besonders bevorz.
	1012100				[Gew%]	Konz. [Gew%]
5	Pigment	Yellow	184	5	:0,005 - 0,5	0,005 - 0,25
	Solvent			5	10,005 - 1,0	0,005 - 0,5
	Solvent			5	.0,005 - 1,0	0,005 - 0,5
	Pigment			5	:0,005 - 0,5	0,005 - 0,15
	Pigment			6	0,01 - 1,0	0,03 - 0,5
	Solvent			6	:0,01 - 1,0	0,01 - 0,5
10	Solvent				10,01 - 1,0	0,01 - 0,5
	00210110			<u>'</u>		

Einige der genannten Farbmittel können in verschiedenen Strukturen vorliegen, die sich geringfügig voneinander unterscheiden.

15 Beispielsweise können Pigmente mit verschieden Metallionen verlackt sein, wodurch unterschiedliche Formen des Pigments entstehen. Diese Formen werden gemäß C.I. ggf. durch Anhängen eines Doppelpunkts und einer Ziffer bezeichnet, z.B. Pigment Red 48 für das mit Natrium verlackte Pigment, Pigment Red 48:1 mit Calcium verlackt, Pigment Red 48:2 mit Barium verlackt, Pigment Red 48:3 mit Strontium verlackt, Pigment Red 48:4 mit Magnesium verlackt. Die hier genannten C.I.-Farbmittelbezeichnungen sind so zu verstehen, dass sie alle diese Formen bzw. Strukturen umfassen. Sie sind im Colour Index verzeichnet. Pigment Red 48:3 ist besonders bevorzugt.

Bevorzugt enthält die Materialschicht (C1) insgesamt (Summe aller Farbmittel) 0,01 bis 5, besonders bevorzugt 0,015 bis 2 und ganz besonders bevorzugt 0,02 bis 0,4 Gew.-% an Farbmitteln.

Die Dicke der Materialschicht (C1) kann frei gewählt werden, solange sie Laserstrahlung transmittierend ist, und hängt vom gewählten Polymermaterial ebenso ab wie von Farbmittelzusätzen oder dem Einsatzzweck des Verbundformkörpers. Bevorzugt sind Schichtdicken im Bereich kleiner 15 mm, bevorzugt im Bereich von 0,0005 bis 10 mm, besonders bevorzugt 0,25 bis 5 und insbesondere 0,5 bis 3 mm. Regelmäßig wird über die Dicke der Schicht (C1) die Stabilität oder Steifigkeit der mittels Laserschweißens erzeugten Verbindung festgelegt.

An die Materialschicht (C1) schließt sich in einer bevorzugten Ausführungsform eine mit dieser verbundene Materialschicht (C2) an, die Laserstrahlung absorbierend ist. Dabei kann das die Materialschicht (C2) bildende Polymermaterial selber Laserstrahlung absorbierend sein oder durch entsprechende Zusatzstoffe Laserstrahlung absorbierend gemacht werden. Bevorzugt liegt der Materialschicht (C2) ein Thermoplast oder eine Mischung aus Thermo-

plasten wie vorgehend für die Kunststoffformmassen (A, B) beschrieben zugrunde. Diese Thermoplasten oder deren Mischungen können auch mit den für die Materialschicht (C1) verwendeten übereinstimmen. Ebenso können sie mit den für die Kunststoffformteile (A, B) verwendeten Materialien übereinstimmen. Dieses ist jedoch nicht unbedingt erforderlich für das Gelingen des erfindungsgemäßen Verfahrens. Vorteilhafterweise ist das der Schicht (C2) zugrunde liegende Kunststoffmaterial mit dem Kunststoffmaterial der Kunststoffformteile (A, B) verträglich, d.h. die jeweiligen Schmelzen dieser Materialien sind partiell oder vollständig mischbar.

Bevorzugte Thermoplaste für die Materialschicht (C2) sind vinylaromatische (Co)polymere, wie vorgehend beschrieben, also bei15 spielsweise ASA-, ABS-, AES- oder SAN-Copolymerisate, des weiteren Polyamide oder Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen.

Im Sinne der Erfindung ist die Materialschicht (C2) dann Laser20 strahlung absorbierend, wenn die Laserstrahlung von dieser
Schicht vollständig oder überwiegend absorbiert wird, d.h. die
Laserstrahlung nicht oder nur in untergeordnetem Ausmaß, insbesondere nicht mehr als 40% durchgelassen wird.

25 Die Dicke der Schicht (C2) liegt im allgemeinen im Bereich von 0,005 bis 1,5, bevorzugt von 0,01 bis 0,5 und besonders bevorzugt von 0,05 bis 0,3 mm.

Sofern die Materialschicht (C2) nicht bereits durch die Wahl ge-30 eigneter Thermoplaste Laserstrahlung absorbierende Eigenschaften aufweist, wird dieses durch die Wahl von Farbmitteln oder Zusatzstoffen in entsprechender Konzentration herbeigeführt.

Bevorzugt wählt man die in der Materialschicht (C2) enthaltenen
35 Farbmittels aus unter Ruß, Knochenkohle, C.I. Pigment Black 11
oder den Farbmitteln gemäß Tabelle 1, wobei für letztere die Konzentration oberhalb der in Tabelle 1 angegebenen Obergrenzen zu
liegen hat. Geeignete Zusatzstoffe stellen z.B. auch gängige Faserstoffe wie Kohlenstoff- oder Glasfasern oder Füllmaterialien
40 wie Graphit, Kreide, Wollastonit oder Kaolin dar. Bevorzugt wird
auch auf handelsübliche Flammschutzmittel wie die vorgehend beschriebenen organischen Phosphate, Phosphite, Phosphonite oder
auf elementaren (roten) Phosphor zu diesem Zweck zurückgegriffen.

45 Als Ruße kommen insbesondere solche in Frage, die ein Porenvolumen, bestimmt mittels DBP-Absorption (DBP = Dibutylphthalat) gemäß DIN 53 601, von 10 bis 300, bevorzugt 40 bis 150 und insbe-

WO 02/055287 PCT/EP02/00087

sondere 90 bis 120 ml/100 g, aufweisen. Die DBP-Adsorptionsrate wird im allgemeinen nach DIN 53 601 oder ASTM-D 2414 bestimmt und stellt ein Maß für die Struktur des jeweiligen Rußes dar. Unter Struktur versteht man die Verkettung von Rußprimärteilchen zu Ag-

- 5 gregaten. Zur Bestimmung dieser Kenngröße wird zu 10 g Pigmentruß, der in einem Kneter mit meßbarer Kraftübertragung (Plastographen) vorgelegt wird, so lange Dibutylphthalat zugetropft, bis das maximale Drehmoment (Netzpunkt des Rußes) überschritten ist. Bevorzugt sind Ruße mit einer spezifischen Oberfläche nach
- 10 BET (gemäß DIN 60 132 oder ASTM D 3037) von mindestens 10 bis 1000, bevorzugt 30 bis 500, insbesondere 100 bis 300 m²/g. Weiterhin sind Ruße mit einer Iodadsorption (gemäß DIN 53 582 oder ASTM-D 1510) von 23 bis 500 bevorzugt. Außerdem bevorzugt sind Ruße mit einem pH-Wert, bestimmt nach DIN EN ISO 787/9 bzw. ASTM
- 15 D 1512, von 1 bis 14, insbesondere 3 bis 11. Die mittlere Primärteilchengröße beträgt üblicherweise 5 bis 500, vorzugsweise 10 bis 100 und insbesondere 14 bis 60 nm. Derartige Rußtypen sind z.B. unter den Markenbezeichnungen Printex® (von Degussa AG) oder Raven® (von Columbian) erhältlich.

20

- Knochenkohle ist ein mineralisches Schwarzpigment enthaltend elementaren Kohlenstoff, und wird auch als Knochenschwarz, Elfenbeinschwarz oder C.I. Pigment Black 9 bezeichnet. Bevorzugte Knochenkohlen enthalten 70 bis 90, insbesondere 75 bis 85 Gew.-%
- 25 Calciumphosphat und 10 bis 30, insbesondere 15 bis 25 Gew.-% Kohlenstoff. Bevorzugte Knochenkohlen haben eine Dichte von 2,3 bis 2,8, insbesondere 2,4 bis 2,6 g/ml, und eine Teilchengröße von 1 bis 50, insbesondere 2 bis 25 µm.
- 30 Sofern es sich bei den Farbmitteln um Pigmente handelt, weisen diese im allgemeinen einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 100 Mikrometer, bevorzugt von 0,01 bis 10 Mikrometer auf. Der mittlere Teilchendurchmesser kann z.B. mittels Elektronenmikroskopie (Lichtstreuung) oder Messung der Sedimentationsgeschwindigsteit bestimmt werden.

Es können auch beliebige Mischungen der vorgenannten Farbmittel und/oder Zusatzstoffe eingesetzt werden.

- 40 Bevorzugt enthält Materialschicht (C2) insgesamt (Summe aller Farbmittel und Zusatzstoffe) mindestens 0,01 Gew.-% an Farbmitteln und/oder Zusatzstoffen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Materialschicht (C2).
- 45 Bei der Laserstrahlung absorbierenden Materialschicht (C2) ist bezüglich der Obergrenze der bevorzugten Farbmittelkonzentration lediglich zu beachten, dass die Laserstrahlung eine gewisse Min-

20

desteindringtiefe in diese Schicht haben muss, damit sich die zum Verschweißen erforderliche Schmelze bilden kann. Sehr hohe Farbmittelkonzentrationen in der Schicht (C2) würden dazu führen, dass die Laserstrahlung nur an der Grenzfläche Schicht (C1)/Schicht (C2) absorbiert wird, wodurch keine bzw. zuwenig Schmelze an der Oberfläche von (C2), die mit den Kunststoffformmassen in Kontakt tritt, gebildet wird. In diesem Fall würde keine oder nur eine mangelhafte Schweißverbindung mit den Kunststoffformmassen (A, B) entstehen.

Die Farbmittel und/oder Zusatzstoffe können mit den den Kunststoffformmassen (A, B) oder den Materialschichten (C1) und (C2) zugrunde liegenden Polymeren in üblicher Weise vermischt werden. Beispielsweise kann man Polymer und Farbmittel und/oder Zusatzstoff unter Aufschmelzen des Polymeren in einem Extruder, Banbury-Mischer, Kneter, Walzenstuhl oder Kalander vermischen. Die Komponenten können jedoch auch "kalt" verwendet, d.h. unaufgeschmolzen vermengt werden. Das pulvrige oder aus Granulaten bestehende Gemisch wird dann erst bei der Verarbeitung aufgeschmolzen und homogenisiert.

Insbesondere kann man auch zunächst das oder die Farbmittel und/
oder Zusatzstoffe mit einer vergleichsweise geringen Menge des
Polymeren abmischen, wodurch ein Farbmittelkonzentrat (sog. Ma25 sterbatch) entsteht. In der Regel enthält ein Masterbatch 0,005
bis 30 Gew.-% Farbmittel. Das Farbmittel-freie Polymere wird dann
mit einer definierten Menge des Masterbatches abgemischt.

Die Materialschichten (C1) und (C2) können nach gängigen Verfah-30 ren, z.B. mittels Extrusion oder Gießen, separat hergestellt und anschließend über bekannte Laminier- oder Kaschierverfahren, z.B. im beheizten Walzenspalt, miteinander verbunden werden. Des weiteren können die Materialschichten (C1) und (C2) nach dem Verfahren der Coextrusion, wie im Handbuch der Kunststoff-Extrusions-35 technik I, Grundlagen, Hrsg. F. Hensen, W. Knappe und H. Potente, Hanser Verlag, München, 1989, insbesondere Kapitel 8.7, beschrieben, in einem Arbeitsgang hergestellt werden. Bevorzugt sind die Verfahren der Düsen- und Adaptercoextrusion. Die Düsencoextrusion findet sich z.B. in der EP-A 0 225 500 erläutert. Die Herstellung 40 von Verbundschichtfolien nach dem Adaptercoextrusionsverfahren ist z.B. in dem Tagungsband der Fachtagung Extrusionstechnik "Coextrusion von Folien", 8./9. Oktober 1996, VDI-Verlag Düsseldorf, insbesondere in dem Beitrag von Dr. Netze, beschrieben. Dieses wirtschaftliche Verfahren kommt bei den meisten Coextru-45 sionsanwendungen zum Einsatz.

In einer alternativen Ausführungsform stellt die Schicht (C2) eine separate Materialschicht, z.B. in Form einer Folie oder eines Folienstreifens, dar, die mit der Schicht (C1) in engem Kontakt steht und z.B. über Hilfsmittel wie Klemmen oder punktuelle Verklebungen oder über den Auflagedruck der Materialschicht (C1) in die gewünschte Position gebracht und dort während des Schweißvorgangs gehalten wird.

In weiteren Ausführungsformen ist auf die Außenfläche der Mate-10 rialschicht (C2) zusätzlich, durchgängig oder partiell, eine dünne Haftschicht (CO) aufgebracht, die die Befestigung des Formkörpers (C) an den Kunststoffformteilen (A, B) erleichtert und zumindest bis zur Laserbestrahlung für eine temporäre Fixierung sorgt. Die Haftschicht (CO) setzt sich geeigneterweise aus einem 15 Material zusammen, dessen Schmelzpunkt in etwa dem des Polymeren entspricht oder niedriger ist als dasjenige Material, das der Schicht (C2) zugrunde liegt. Die Dicke der Schicht (C0) liegt üblicherweise im Bereich von 0,0001 bis 0,1 mm. Das Material der Haftschicht (CO) ist bevorzugt mit dem der Kunststoffformkörper 20 (A, B) verträglich. Aufgrund der regelmäßig geringen Anteile an Haftschicht (CO), bezogen auf die Materialschicht (C2), ist es allerdings im allgemeinen unschädlich, wenn das Haftschichtmaterial mit dem Material der Kunststoffformteile (A, B) und/oder dem der Schicht (C2) partiell unverträglich ist.

25

Das Formteil (C) weist jeweils Überlappungsbereiche mit den Kunststoffformteilen (A, B) auf, wobei die Materialschicht (C2) bzw. (C0) in Kontakt steht mit den Oberflächen dieser Formteile. Geeigneterweise sind die Oberflächenstrukturen der überlappenden 30 Formteile zumindest in Teilbereichen einander angepasst, so dass sich die Formteile unmittelbar berühren können oder einen Abstand nicht größer als 300 µm beim Laserschweißvorgang aufweisen. Bevorzugt ist dieser Abstand kleiner 200, insbesondere kleiner 100 µm.

35

Das Formteil (C) kann dabei z.B. als Stab, Folie oder Platte ausgebildet sein.

In einer weiteren Ausführungsform verfügt das Formteil (C) über 40 Aufnahmeeinheiten für die zu verbindenden Kunststoffformteile (A, B) bzw. für bestimmte Segmente dieser Formteile, welche Abschnitte dieser Kunststoffformteile (A, B) formschlüssig aufnehmen können. Ein solches über Aufnahmeeinheiten verfügendes Formteil (C) wird nachfolgend auch als Halterung bezeichnet. Je nach äußerer Form der Formteile (A, B) können diese Aufnahmeeinheiten z.B. mulden-, halbkugel-, quader-, kegel- oder trapezförmig ausgestaltet sein. Der Bereich der Aufnahmeeinheit ist teilweise

oder vollständig mit der Materialschicht (C2) und gegebenenfalls (CO) versehen. Diese Aufnahmeeinheiten schaffen die Möglichkeit, die Formteile für die Dauer der Laserbestrahlung zu fixieren. Bevorzugt sind diese Aufnahmeeinheiten als Klipp ausgestaltet. Je 5 nach Anzahl der zu verbindenden Formteile können Aufnahmeeinheiten in entsprechender Zahl vorgesehen werden. Sind zwei Formteile miteinander zu verbinden, kann z.B. auf ein im Querschnitt H-förmiges Formteil (C) zurückgegriffen werden, dessen sich gegenüber. stehende Flächen parallel oder im wesentlichen parallel zueinan-10 der verlaufen und wobei diese Flächen gleich oder unterschiedlich groß sein können. Selbstverständlich kann auch bei dieser Ausführungsform die Schicht (C2) zusätzlich mit einer dunnen Haftschicht (CO) versehen sein. Bei zu verbindenden plattenförmigen Kunststoffformteilen (A, B) werden die Aufnahmeeinheiten übli-15 cherweise in der Form der Ränder dieser Formteile exakt angepasst oder sind im Querschnitt trapezförmig ausgestaltet, wobei die kürzere der parallelen Seitenflächen die Öffnung der Aufnahmeeinheit darstellt. Bevorzugt stellt das Formteil (C) demnach eine klippförmige Halterung dar. Diese Halterung kann sich über die 20 gesamte Länge der zu verbindenden Kunststoffformteilkanten erstrecken und die Form einer Schiene annehmen oder auch nur ein oder mehrere Bereiche der Kunststoffformteile miteinander verbinden.

- 25 Indem die Aufnahmeeinheiten derart gestaltet sind, dass sie Randbereiche der Kunststoffformteile (A, B) einklemmen können, werden diese Formteile nicht nur fixiert, sondern es kann während des Laserschweißvorgangs ein Fügedruck aufrecht erhalten werden, der zu einer besonders innigen und undurchlässigen Schweißnaht führt.
- 30 Auf diese Weise können insbesondere auch Bauteile bzw. plattenförmige Gebilde, die großflächig und/oder dünnwandig sind, ohne zusätzlichen apparativen Aufwand fixiert und laserverschweißt werden.
- 35 Von den sich gegenüber liegenden Flächen der Aufnahmeeinheiten, die auf den überlappenden Wandungsbereichen der Kunststoffformteile aufliegen, kann jeweils nur eine Fläche oder auch sämtliche Flächen mit einer Materialschicht (C2) ausgestattet sein. Für letzteren Fall kann dann eine um- bzw. beidseitige Laserver-
- 40 schweißung vorgenommen werden, wodurch eine Doppelschweißnaht entsteht, was zu einer besonders festen Verbindung führt.

Des weiteren ist es möglich, Formteile (C) zu verwenden, deren jeweilige Aufnahmeeinheiten über Materialschichten (C2) verfügen,

45 die auf unterschiedlichen Polymermaterialien basieren. Auf diese Weise ist es möglich, Kunststoffformteile (A, B) miteinander zu verbinden, die aus nicht verträglichen oder mischbaren Polymeren

bestehen. Vorteilhaft ist hierbei, dass das Polymermaterial des einen Kunststoffformteils mit dem Polymermaterial der Schicht (C2) der überlappenden Aufnahmeeinheit nicht gänzlich unverträglich ist, d.h. eine zumindest partiell mischbare Schmelze bildet, 5 und dass in entsprechender Weise das Polymermaterial des anderen Kunststoffformteils mit dem Schicht-(C2)-Polymermaterial der anderen Aufnahmeeinheit nicht gänzlich unverträglich ist. Insoweit nur die Schicht-(C2)-Materialien unterschiedlich zu sein haben, kann der Grundkörper weiterhin aus einheitlichem Material der 10 Schicht (C1) bestehen, was weiterhin eine undurchlässige und steife Verbindung sicherstellt. Demnach ist es für den Fall unterschiedlicher, nicht verträglicher Polymermaterialien für die zu verbindenden Kunststoffformteile nicht nötig, Aufnahmeeinheiten enthaltend unterschiedliche Schicht-(C2)-Materialien mittels 15 Verkleben, Nieten oder Verschrauben verbinden zu müssen. Gleichwohl kommen auch diese Varianten in Betracht.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich mittels Laserschweißen aus zwei oder mehreren Kunststoffformteilen zusammenge-20 setzte Verbundformteile aller Art herstellen.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Laserstrahlung hat im allgemeinen eine Wellenlänge im Bereich von 150 bis 11000, vorzugsweise im Bereich von 700 bis 2000, insbesondere 800 bis 25 1100 nm.

Prinzipiell sind alle üblichen Laser geeignet, beispielsweise Gaslaser und Festkörperlaser. Gaslaser sind z.B. (in Klammern ist die typische Wellenlänge der emittierten Strahlung angegeben):

30

CO₂-Laser (10600 nm = 10,6 ?m)

Argon-Gaslaser (488 nm und 514,5 nm)

Helium-Neon-Gaslaser (543 nm, 632,8 nm, 1150 nm)

Krypton-Gaslaser (330 bis 360 nm, 420 bis 800 nm)

35 Wasserstoff-Gaslaser (2600 bis 3000 nm)

Stickstoff-Gaslaser (337 nm)

Festkörperlaser sind z.B. (in Klammern die typische Wellenlänge der emittierten Strahlung):

Nd:YAG-Laser (Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂) (1064 nm)
Hochleistungsdioden-Laser (800 bis 1000 nm)
Rubinlaser (694 nm)
F₂-Excimerlaser (157 nm)
45 ArF-Excimerlaser (193 nm)
KrCl-Excimerlaser (222 nm)

KrF-Excimerlaser (248 nm)

XeCl-Excimerlaser (308 nm)
XeF-Excimerlaser (351 nm)

sowie frequenzvervielfachte Nd:YAG-Laser mit Wellenlängen von 532 5 nm (frequenzverdoppelt), 355 nm (frequenzverdreifacht) oder 266 nm (frequenzvervierfacht).

Die verwendeten Laser werden üblicherweise bei Leistungen von 1 bis 200, bevorzugt 5 bis 100 und insbesondere 10 bis 50 Watt be10 trieben.

Die Energiedichten der eingesetzten Laser werden in der Literatur üblicherweise als sog. "Streckenenergien" angegeben und liegen bei der vorliegenden Erfindung im allgemeinen im Bereich von 0,1

- 15 bis 50 J/mm. Die tatsächliche Energiedichte ist definiert als eingebrachte Leistung/erzeugte Schweißfläche. Dieser Wert ist dem Verhältinis Streckenenergie/Breite der erzeugten Schweißnaht gleichzusetzen. Die tatsächlichen Energiedichten der verwendeten Laser betragen üblicherweise 0,01 bis 25 J/mm².
- Die zu wählende Energiedichte hängt u.a. davon ab, ob die zu verbindenden Kunststoffformteile Füll- oder Verstärkungsstoffe oder andere stark laserabsorbierende Stoffe enthalten. Für Polymere, die keine Füll- oder Verstärkungsstoffe enthalten, betragen die Energiedichten üblicherweise 1 bis 20, insbesondere 3 bis 10 J/mm. Für Polymere, die Füll- oder Verstärkungsstoffe enthalten, betragen sie üblicherweise 3 bis 50, insbesondere 5 bis 20 J/mm.

Entsprechende Laser, die im erfindungsgemäßen Verfahren einge-30 setzt werden können, sind kommerziell erhältlich.

Besonders bevorzugte Laser emittieren im kurzwelligen Infrarot-Bereich. Solche besonders bevorzugten Laser sind Festkörperlaser, insbesondere der Nd:YAG-Laser (Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂) (1064 nm), und Hoch-35 leistungsdioden-Laser (800 bis 1000 nm). Der Nd:YAG-Laser und der

- 35 leistungsdioden-Laser (800 bis 1000 nm). Der Nd:YAG-Laser und der Hochleistungsdiodenlaser sind besonders bevorzugt. Der Nd:YAG-Laser und der Diodenlaser werden bevorzugt zum Verbinden anderer Formteile verwendet.
- 40 Die Laserstrahlung kann ortsfest (unbewegt) sein und die zu verbindenden Formteile können an der Laserstrahlung vorbei bewegt werden. Ebenso können die Formteile ortsfest (ruhend) sein und die Laserstrahlung kann an den Formteilen vorbei bewegt werden. Dabei kann die Laserstrahlung bewegt werden, indem man den Laser
- 45 als ganzes, nur den Laserkopf, oder nur die aus dem Laser austretende Laserstrahlung über optische oder optisch-mechanische Vorrichtungen bewegt. Solche Vorrichtungen können z.B. Linsen, Spie-

gel, lichtleitende Kabel, insbesondere Glasfaserkabel, und andere in der Lasertechnologie gebräuchliche Vorrichtungen, sowie Kombinationen der genannten Vorrichtungen, sein. Es ist auch möglich, dass sich sowohl Laserstrahlung als auch Formteile bewegen.

Unabhängig von den vorgenannten Ausführungsformen beträgt die relative Bewegungsgeschwindigkeit (nachfolgend kurz "Geschwindigkeit") der Laserstrahlung zu den Formteilen üblicherweise 1 bis 10000 mm/s, bevorzugt 5 bis 500 und insbesondere 10 bis 200 mm/s.

Erfindungsgemäß werden der Weg der Laserstrahlung und die zu verbindenden Formteile derart zueinander angeordnet, dass die Laserstrahlung an der zu verbindenden Stelle zunächst auf die (lasertransparente) Materialschicht (C1) des Formteils (C) trifft, es durchdringt und schließlich auf die (laserabsorbierende) Materialschicht (C2) auftrifft.

Bezüglich der Laserleistung und der Geschwindigkeit ergeben sich die genannten Ober- und Untergrenzen unter anderem dadurch, dass 20 bei zu hoher Laserleistung bzw. zu geringer Geschwindigkeit sich das Polymermaterial an der zu verbindenden Stelle der Formteile zersetzt (thermische Schädigung), und dass bei zu geringer Laserleistung bzw. zu hoher Geschwindigkeit keine qualitativ hochwertige (also dauerhaft feste und dichte) Schweißnaht mehr möglich ist, da die zum Schweißen erforderlichen Diffusionsvorgänge eine bestimmte Temperatureinwirkzeit erfordern.

Die Auswahl der geeigneten Verfahrensparameter für das Verschweißen, insbesondere des Lasers, der Wellenlänge, der Laserleistung 30 und der Geschwindigkeit, richtet sich naturgemäß außer nach der Dicke der Schicht (C1) sowie nach der chemischen Zusammensetzung der Schichten (C1) und (C2), insbesondere auch nach den Farbmitteln und/oder Zusatzstoffen, die in den Materialschichten (C1) und (C2) enthalten sind. Dabei ist zu beachten, dass manche Poly-35 mere per se lasertransparent sind, während andere Polymere bereits im Naturzustand ohne Zusatz laserabsorbierender Additive einen gewissen Anteil der Laserstrahlung absorbieren. Materialschichten (C1) aus lasertransparenten Polymeren bzw. enthaltend schwach laserabsorbierende oder in kleiner Menge vorhandene Addi-40 tive erlauben üblicherweise eine geringere Laserleistung bzw. eine höhere Vorschubgeschwindigkeit als Schichten (C1) aus im Naturzustand laserabsorbierenden Polymeren bzw. enthaltend stark laserabsorbierende oder in großer Menge vorhandene Additive.

45 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die zu verbindenden Formteile vor dem Laserschweißen zu trocknen, um Schweißnahtdefekte durch verdampfendes Wasser zu vermeiden.

WO 02/055287 PCT/EP02/00087

26

Das Durchstrahlungslaserschweißen kann in verschiedenen Ausführungsformen durchgeführt werden. Die wichtigsten werden beispielhaft genannt:

5 Konturschweißen: ist ein sequenzieller Schweißprozess, bei dem der Laserstrahl entlang einer frei programmierbaren Nahtkontur geführt oder das Bauteil relativ zum fest montierten Laser bewegt wird. Die Schweißnahtbreite lässt sich je nach Lasertyp und Optik stark variieren und liegt typischerweise im Bereich von 0,6 bis 10 5 mm.

Simultanschweißen: dabei wird die linienförmig emittierte Strahlung einzelner Hochleistungsdioden entlang der zu schweißenden Nahtkontur angeordnet. Das Aufschmelzen und Verschweißen der ge-15 samten Kontur erfolgt somit zeitgleich (simultan).

Quasi-Simultan- oder Scan-(Abtast-)Schweißen: ist eine Kombination aus Kontur- und Simultanschweißen. Der Laserstrahl wird mittels galvanometrischer Spiegel (Scanner) mit hoher Geschwindig20 keit entlang der Schweißnahtkontur hin und her geführt. Dadurch erwärmt sich der zu verbindende Bereich allmählich und schmilzt komplett auf.

Maskenschweißen: dabei wird ein linienförmiger Laserstrahl quer 25 über die zu verbindenden Teile bewegt. Durch eine zwischen Laser und Bauteil befindliche Maske wird die Strahlung gezielt abgeschattet und trifft nur dort auf die Bauteile, wo sie geschweißt werden sollen. Feinste Strukturen in der Maske erlauben hohe Auflösungen und Schweißnahtbreiten von nur 10 μm.

Üblicherweise stehen die Kunststoffformteile (A, B) und das Formteil (C) über die Materialschicht (C2) oder die Haftschicht (C0) während der Einwirkung der Laserstrahlung an der zu verbindenden Stelle miteinander in Kontakt. Beispielsweise berühren sie sich, indem sie aufeinander liegen. Dabei kann auf die Formteile, falls erforderlich, ein zusätzlicher Anpressdruck einwirken. Durch das Aufbringen eines Anpressdruckes auf die Fügenahtkontur während des Schweißprozesses kann man einen Fügeweg (häufig auch als Abschmelzweg bezeichnet) erzeugen. Dadurch lassen sich Verzug oder

40 Toleranzen oder Einfallstellen im Bereich der Schweißnaht ausgleichen.

Es ist jedoch auch möglich, zwischen den Kunststoffformteilen und dem Formteil (C) einen geringen Abstand zu lassen (Fügespalt).

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Verbundformteile sind insbesondere Gehäuse, Behälter, Verpackungen, Gebrauchsgegenstände, Bauelemente, Befestigungselemente, etc., von z.B. Haushalts- und Elektrogeräten oder für den Innen- und Außenbereich von Automobilen, Flugzeugen oder Schiffen.

Beispielsweise können auch aus Kunststoffaußen- und Kunststoffinnenwandung bestehende Bauteile von Kühlschränken auf einfache Art nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden.

10

Die Verbundformteile zeichnen sich u.a. dadurch aus, dass die Schweißnähte wasser- und gasundurchlässig sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere auch zur 15 Herstellung zusammengesetzter Formteile, die weitere Bauteile enthalten. Solche weiteren Bauteile können z.B. mechanische (einschließlich feinmechanische), elektrische, elektronische, optische, akustische oder sonstige Bauteile aus Metallen, Gläsern, Keramiken, Polymeren, Gummi oder anderen Werkstoffen sein.

20

25

Beispiele solcher zusammengesetzten Verbundformteile sind:

- Gehäuse für Kfz-Elektrik und -Elektronik, z.B. Airbagsteuerung, Antiblockiersystem, Stabilitätskontrolle ESP, elektronische Schließanlagen, Sensoren für Ölstand und Öldruck, Temperatur- und Druck-Sensoren
- doppelwandige Gehäusebauteile, z.B. Kühlschrankwandungen
- Funkschlüssel, Fahrberechtigungssysteme
- herkömmliche Kfz-Schließanlagen
- 30 Schalldämpfer
 - Kfz-Schaltungsgehäuse
 - Gehäuse/Einfassungen für Lampen (auch Lampen in Kfz)
 - Ansaugrohre, Luftführungsrohre, Luftansaugschläuche
 - Kühlwasserkästen in Kfz
- 35 Stoßfänger, insbesondere Verschweißen der Karosserie-Seitenteile mit dem Stoßfänger, Verschweißen des Trägerteils mit der Außenhaut, Anschweißen von Befestigungselementen)
 - Behälter, die hohen Dichtigkeitsanforderungen genügen müssen,
 z.B. Tanks und Reservoirs für Feststoffe, Flüssigkeiten und
- 40 Gase (auch Kfz-Kraftstofftanks)
 - Filtergehäuse, die hohen Dichtigkeitsanforderungen genügen müssen, für feste, flüssige und gasförmige Medien, Aerosole etc., Luftfilter, Ölfilter
 - Pumpengehäuse
- 45 Verbindung von Leitungen für Flüssigkeiten bzw. Gase, die hohen Dichtigkeitsanforderungen genügen müssen, z.B. Schlauchverbindungen, Wellrohre

- Dichtschweißungen
- Befestigungselemente, z.B. Dübel
- Gaskartuschen und -patronen
- Zündkapseln, z.B. für Airbag-Treibladungen
- 5 Hausfenster mit Rahmen und Fensterscheibe
 - Maschinengehäuse, z.B. Bohrmaschinen, Sägen, Fräsen
 - Gehäuse für elektronische Bauteile, z.B. Computerchips
 - Sicherheits- und Meldeeinrichtungen, z.B. gekapselte IR-Sensoren, schlüssellose Türöffnungssysteme (Kartenleser, Key-
- 10 less-Go-Cards)
 - Lichtschranken
 - Gerätegehäuse oder Behälter, die staub- oder wasserdicht sein sollen, z.B. wasserdichte Foto-, Video- und sonstige Kame-ras, Mikroskope
- 15 Gerätegehäuse, die mit einem Schutzgas gefüllt sind und daher gasdicht sein sollen, z.B. optische Geräte wie Mikroskope, Kameras und Kameraobjektive, Ferngläser
 - Dosiereinrichtungen im technischen und medizinischen Bereich
 - Brillen
- 20 Verpackungen, z.B. Folien und Spritzgussformteile
 - Geräte in der Medizintechnik
 - Feuerzeuge.

Außerdem kann das erfindungsgemäße Verfahren beispielsweise ein-25 gesetzt werden

- zum Verbinden schwer verbindbarer Werkstoffe, z.B. Hart Weich-Verbindungen, Verbinden von Hochtemperaturthermoplasten
- zum Verbinden von Flammschutzmittel enthaltenden Formteilen
- 30 zum Fixieren von Verkleidungen, Abdeckungen, Deckeln, Funktionsteilen, usw. z.B. in Kfz, beispielsweise Sitzlehnen, Rükkenlehnen, Hutablagen, Tepppiche, Bodenauskleidungen, Armaturentafeleinbauten, Türverkleidungen, Lüftungssysteme, Heckverkleidungen, Inenverkleidungen des Kofferraums
- 35 zur Erzeugung definierter Spalte, z.B. für die Mikrosystemtechnik
 - zum Verbinden nur partiell verbundener Komponenten, z.B. als Ersatz für Nieten
 - zum Einbau von Sollbruchstellen, z.B. um eine ortsaufgelöste mechanische Belastbarkeit zu erzielen
- mechanische Belastbarkeit zu erzielen
 für textile Anwendungen, z.B. zur Fixierung oder Verbindung von Geweben, wie Ölfilter, Filze, Vliese, Teppiche
 - für Reparaturschweißungen an bereits verschweißten Formteilen.

WO 02/055287 PCT/EP02/00087

29

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich ohne weiteres, unabhängig von der Größe, Bauteile mit identischer oder unterschiedlicher Zusammensetzung gas- und wasserdicht miteinander verbinden. Des weiteren können diese Bauteile mit identischen oder voneinander verschiedenen Farbmitteln eingefärbt sein. Ebenfalls unabhängig von der Bauteilgröße und -form lassen sich die zu verbindenden Bauteile im unverschweißten Zustand bereits gut und unproblematisch ohne erheblichen apparativen Aufwand fixieren, so dass Schweißnähte mit allen gängigen Schweißtechniken erzeugt werden können. Schließlich liegt in jedem Fall eine optisch einwandfreie Schweißnaht vor, die auch als Designelement gezielt genutzt werden kann.

Die vorliegende Erfindung wir anhand der beiliegenden Abbildung 1 15 näher erläutert. Die Bezugszeichen haben dabei die folgende Bedeutung:

- 1: Kunststoffformteil (A)
- 2: Kunststoffformteil (B)
- 20 3: Kunststoffformteil (C)
 - 4: transmittierende Schicht (C1)
 - 5: absorbierende Schicht (C2)

25

30

35

40

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung laserverschweißter Verbundform teile, dadurch gekennzeichnet, dass
- jeweils mindestens zwei Kunststoffformteile (A, B) über mindestens ein weiteres Formteil (C), enthaltend eine Laserstrahlung transmittierende Materialschicht (C1) auf der der Einfallsrichtung der Laserstrahlung zugewandten Seite und, mit dieser verbunden oder in Kontakt stehend, eine Laserstrahlung absorbierende Materialschicht (C2), in Kontakt stehen, wobei die Oberfläche der Materialschicht (C2) in den jeweiligen Überlappungsbereichen mit den Kunststoffformteilen (A, B) im wesentlichen formschlüssig mit der Oberfläche dieser Formteile abschließt,
- b) Laserstrahlung durch die transmittierende Schicht (C1)
 mindestens in den Bereichen teilweise oder vollständig

 20 auf die Laserstrahlung absorbierende Schicht (C2) trifft,
 die mit den zu verbindenden Formteilen (A, B) überlappen,
 und
- 25 der Abstand zwischen der Laserstrahlung absorbierenden
 25 Schicht (C2) und der jeweiligen Formteiloberfläche, die
 diese im wesentlichen formschlüssig überdeckt, während
 der Bestrahlung mit Laserlicht im wesentlichen konstant
 gehalten oder verringert wird, und die durch die Laserstrahlung erweichten oder aufgeschmolzenen Bereiche der
 Materialschicht (C2) mit der Oberfläche der Formteile (A,
 B) für eine Zeitdauer in Berührung treten, die ausreicht,
 diese Oberflächen zu erweichen oder aufzuschmelzen, und
- d) man die aufgeschmolzenen oder erweichten Bereiche erkal ten lässt.
 - Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichten (C1) und (C2) durchgängig unmittelbar miteinander verbunden sind.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Formteil (C) einen Stab, eine Folie oder eine Platte darstellt.

PCT/EP02/00087

WQ 02/055287

31

Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeich-4. net, dass das Formteil (C) separate Aufnahmeeinheiten für die zu verbindenden Formteile (A, B) aufweist, welche Abschnitte dieser Formteile formschlüssig aufnehmen.

5

10

15

Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das 5. Formteil (C) ein im Querschnitt im wesentlichen H-förmiges Bauteil darstellt, das jeweils auf mindestens einer Seite der einander zugewandten Flächen der Aufnahmeeinheiten mindestens eine Laserstrahlung absorbierende Schicht (C2) aufweist.

Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Laserstrahlung absorbierende Schicht (C2) auf ihrer Außenseite zumindest teilweise mit einer Haftschicht (CO) versehen ist.

- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffformteile (A, B) und die Materialschichten (C1) und (C2) aus thermoplastischen Kunststoffen gebildet sind. 20
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Formteil (C) über mindestens zwei Laserstrahlung absorbierende Schichtbereiche (C2) verfügt, die aus unterschiedlichen, nicht oder nur schlecht verträglichen Po-25 lymermaterialien gebildet werden.
 - Laserverschweißte Verbundformteile erhältlich gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

30

10. Verwendung der Verbundformteile gemäß Anspruch 9 als Bauteile oder Bauteilkomponenten für Haushalts- und Elektrogeräte oder als Komponenten für den Innen- und Außenbereich von Automobilen, Flugzeugen oder Schiffen.

- 11. Kühlschrank, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein aus Außen- und Innenwandung bestehendes Bauteil ein laserverschweißtes Verbundformteil gemäß Anspruch 9 darstellt.
- 40 12. Halterung zum Verbinden von Kunststoffformteilen (A, B) aus einer Laserstrahlung transmittierenden Materialschicht (C1) und einer Laserstrahlung absorbierenden Materialschicht (C2), enthaltend mindestens zwei Aufnahmeeinheiten für die Kunststoffformteile, dadurch gekennzeichnet, dass die Halterung in den Bereichen der jeweiligen Aufnahmeeinheiten partiell oder 45

PCT/EP02/00087

vollständig eine Laserstrahlung absorbierende Materialschicht (C2) aufweist.

- 13. Halterung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen im Querschnitt im wesentlichen H-förmigen Formkörper darstellt, wobei jede Aufnahmeeinheit mindestens auf einer Seite der sich gegenüberliegenden parallen oder im wesentlichen parallelen Abschnitte aus einer Laserstrahlung transmittierenden Außenschicht (C1) und einer absorbierenden Innenschicht (C2) aufgebaut ist.
 - 14. Verwendung der Halterung gemäß den Ansprüchen 12 oder 13 bei der Herstellung laserverschweißter Verbundformteile.

15

20

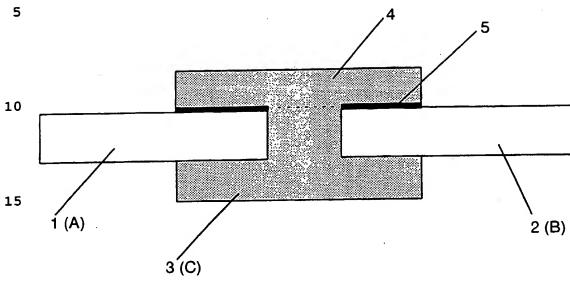
25

30

35

40

Abb.1



20

25

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nal Application No PCT/EP 02/00087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B29C65/16 //B29C65/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
х	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 339 (M-1284), 22 July 1992 (1992-07-22) -& JP 04 102580 A (MITSUBISHI HEAVY IND	1-3,7, 9-11
	LTD), 3 April 1992 (1992-04-03)	
Y	figure 2	4,5,8, 12-14
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 396 (M-1644), 25 July 1994 (1994-07-25) -& JP 06 114943 A (MITSUBISHI HEAVY IND	1-3,7, 9-11
Y	LTD), 26 April 1994 (1994-04-26) figure 2	4,5,8, 12-14
	-,- -	
	·	

X Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents: A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance E* earlier document but published on or after the international filling date L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	 *T° later document published after the international filling date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. *X° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&° document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 May 2002	06/06/2002
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Cordenier, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int Inal Application No
PCT/EP 02/00087

C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 00 02723 A (EDISON WELDING INST ;GRIMM ROBERT A (US); SAVITSKI ALEXANDER (US)) 20 January 2000 (2000-01-20) the whole document	1-3,7, 9-11 4,5,8, 12-14
Y	GB 2 273 679 A (SHORT MICHAEL CHARLES; TIPPER HIRE J & W LTD (GB)) 29 June 1994 (1994-06-29) page 3, paragraph 2 page 4, line 35 -page 5, line 6 page 5, line 24; figure 2	4,5,8, 12-14
A,P	DE 199 54 440 A (KTD PLASTICON KUNSTSTOFFTECHNI) 7 June 2001 (2001-06-07) column 6, line 16 - line 20; figure 6	1,6,12
Α	DE 199 16 786 A (KTD PLASTICON KUNSTSTOFFTECHNI) 19 October 2000 (2000-10-19) figure 6	1,12
A	EP 1 048 439 A (BIELOMATIK LEUZE & CO) 2 November 2000 (2000-11-02) figures 4,6	1,5,12, 13
A	WO 95 26869 A (MARQUARDT GMBH ;MUELLICH VITUS (DE)) 12 October 1995 (1995-10-12) figure 10	5,10,13
Α	US 3 528 867 A (HELLER WILLIAM C JR ET AL) 15 September 1970 (1970-09-15) figure 7	1
Α	WO 00 20157 A (JONES IAN ANTHONY; WISE ROGER JEREMY (GB); WELDING INST (GB)) 13 April 2000 (2000-04-13) claims 1,2,5,6,8,9	·
A	WO 93 10962 A (MINNESOTA MINING & MFG) 10 June 1993 (1993-06-10) figure 3	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

.... rmation on patent family members

Inter nal Application No
PCT/EP 02/00087

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	. Р	ublication date
JP 04102580	Α	03-04-1992	NONE			
JP 06114943	Α	26-04-1994	NONE			
	Α	20-01-2000	AU	4977499	7	1-02-2000
			EP	1105286		3-06-2001
			MO	0002723 /	41 20	0-01-2000
GB 2273679	Α	29-06-1994	AU	5710094	•	9-07-1994
			WO	9414599 /	0 18	7-07-1994
DE 19954440	Α	07-06-2001	DE	19954440	A1 0	7-06-2001
DE 19916786	Α	19-10-2000	DE	19916786	A1 1:	9-10-2000
EP 1048439	Α	02-11-2000	DE	19919191		2-11-2000
MI ZUTOTUJ	••		EP	1048439		2-11-2000
			JP	2000334589	A 0	5-12-2000
	Α	12-10-1995	AT	166026	•	5-05-1998
			WO	9526869	-	2-10-1995
			DE	19510493	•	5-10-1995
			DE	59502175		8-06-1998
	•		EP	0751865		8-01-1997
			ES	2119415		1-10-1998 4-11-1997
			JP US	9510930 5893959	•	3-04-1999
		 15-09-1970	DE	 1704179	A1 0	4-03-1971
US 3528867	. А	19-03-13/0	FR	1551911	· · -	3-01-1969
			GB	1204506	- •	9-09-1970
W0 0020157		13-04-2000	AU	6108199		6-04-2000
NO OCCUTAT	••		BR	9914171	A 1	9-06-2001
			CN		-	1-10-2001
			EP	1117502		5-07-200
			WO	0020157	Al l	3-04-2000
W0 9310962	A	10-06-1993	US	5254824		9-10-1993
			BR	9206804		1-10-1995
			CA	2123690		0-06-1993 4-07-1993
			CN	1074286	. , , -	8-02-199 8-02-199
			DE	69228126 69228126		10-02-1999 10-09-1999
			DE	0615488		21-09-199
			EP ES	2125909		6-03-199
			JP	7501499		6-02-199
			KR	249402	•	5-03-200
			MX	9206849		1-05-199
			WÔ	9310962		0-06-199

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter males Aktenzeichen PCT/EP 02/00087

a. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B29C65/16 //B29C65/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprütstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Kalegorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 339 (M-1284), 22. Juli 1992 (1992-07-22) -& JP 04 102580 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 3. April 1992 (1992-04-03)	1-3,7, 9-11
Y	Abbildung 2	4,5,8, 12-14
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 396 (M-1644), 25. Juli 1994 (1994-07-25) -& JP 06 114943 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 26. April 1994 (1994-04-26)	1-3,7, 9-11
Y	Abbildung 2	4,5,8, 12-14

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamille
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 	 *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeilegenden Prinzips oder der ihr zugrundeilegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
31. Mai 2002	,06/06/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Cordenier, J

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte inales Aktenzeichen PCT/EP 02/00087

		PC1/EP 02/0008/
C.(Fortsetz Kalegorie°	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommet	nden Teile Betr. Anspruch Nr.
rtategone		
X	WO 00 02723 A (EDISON WELDING INST ;GRIMM ROBERT A (US); SAVITSKI ALEXANDER (US)) 20. Januar 2000 (2000-01-20)	1-3,7, 9-11
Y	das ganze Dokument	4,5,8, 12-14
Y	GB 2 273 679 A (SHORT MICHAEL CHARLES;TIPPER HIRE J & W LTD (GB)) 29. Juni 1994 (1994-06-29) Seite 3, Absatz 2 Seite 4, Zeile 35 -Seite 5, Zeile 6 Seite 5, Zeile 24; Abbildung 2	4,5,8, 12-14
A,P	DE 199 54 440 A (KTD PLASTICON KUNSTSTOFFTECHNI) 7. Juni 2001 (2001-06-07) Spalte 6, Zeile 16 - Zeile 20; Abbildung 6	1,6,12
A	DE 199 16 786 A (KTD PLASTICON KUNSTSTOFFTECHNI) 19. Oktober 2000 (2000-10-19) Abbildung 6	1,12
Α	EP 1 048 439 A (BIELOMATIK LEUZE & CO) 2. November 2000 (2000-11-02) Abbildungen 4,6	1,5,12,
A	WO 95 26869 A (MARQUARDT GMBH ;MUELLICH VITUS (DE)) 12. Oktober 1995 (1995-10-12) Abbildung 10	5,10,13
A	US 3 528 867 A (HELLER WILLIAM C JR ET AL) 15. September 1970 (1970-09-15) Abbildung 7	1
A	WO 00 20157 A (JONES IAN ANTHONY; WISE ROGER JEREMY (GB); WELDING INST (GB)) 13. April 2000 (2000-04-13) Ansprüche 1,2,5,6,8,9	
A	WO 93 10962 A (MINNESOTA MINING & MFG) 10. Juni 1993 (1993-06-10) Abbildung 3	
		*
	·	
İ		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. ales Aktenzeichen
PCT/EP 02/00087

lm R Igefüh	echerchenbericht rtes Patentdokumen	t	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP	04102580	Α	03-04-1992	KEINE			
JP	06114943	Α	26-04-1994	KEINE			
WO	0002723	Α	20-01-2000	AU	4977499		01-02-2000
				EP	1105286		13-06-2001
				WO	0002723	A1	20-01-2000
GB	2273679	Α	29-06-1994	AU	5710094		19-07-1994
				WO	9414599 	Al 	07-07-1994
DE	19954440	Α	07-06-2001	DE	19954440	A1	07-06-2001
DE	19916786	A	19-10-2000	DE	19916786	A1	19-10-2000
EP	1048439	Α	02-11-2000	DE	19919191		02-11-2000
				EP	1048439		02-11-2000
				JP	2000334589	A 	05-12-2000
WO	9526869	Α	12-10-1995	AT	166026		15-05-1998
				WO	9526869		12-10-1995
				DE	19510493		05-10-1995
				DE	59502175		18-06-1998
				EP	0751865		08-01-1997 01-10-1998
				ES JP	2119415 9510930	T	01-10-1998
				US	5893959	-	13-04-1999
115	3528867	Α	15-09-1970	DE	1704179	A1	04-03-1971
03	3320007	••	10 03 1370	FR	1551911		03-01-1969
				GB	1204506		09-09-1970
WO	0020157	Α	13-04-2000	AU	6108199	Α	26-04-2000
				BR	9914171		19-06-2001
				CN	1320067		31-10-2001
				EP	1117502		25-07-2001
				WO	0020157		13-04-2000
WO	9310962	Α	10-06-1993	US	5254824		19-10-1993
				BR	9206804 2123690		31-10-1995 10-06-1993
				CA CN	1074286		14-07-1993
				DE	69228126		18-02-1999
				DE	69228126		30-09-1999
				EP	0615488		21-09-1994
				ES	2125909		16-03-1999
	•			JP	7501499		16-02-1995
-				KR	249402		15-03-2000
				MX	9206849		01-05-1993
				WO	9310962		10-06-1993